PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2005-041915

(43)Date of publication of application: 17.02.2005

(51)Int.Cl.

COSG 85/00 COSE 6/00 HO5B 33/14 H05B 33/22

(21)Application number: 2003-200253 (22)Date of filing:

23 07 2003

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(72)Inventor: OZAKI TADAYOSHI SEKI MIEKO

YONEYAMA HIROTO OKUDA DAISUKE HIROSE HIDEKAZÜ AGATA TAKESHI MORIYAMA HIROAKI ISHII TORU

MASHITA KIYOKAZU SATO KATSUHIRO

(54) METHOD FOR PURIFYING CHARGE-TRANSPORTING POLYMER MATERIAL, CHARGE-TRANSPORTING POLYMER MATERIAL, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying a charge transporting polymer material suitable for making organic EL elements having sufficient brightness, stable electric characteristics and excellent durability, and the like.

SOLUTION: This method for purifying the charge transporting polymer material, comprising purifying the charge transporting polymer material from a solution of the unpurified charge transporting polymer material in an organic solvent, is characterized by controlling the dielectric constant of the organic solvent to ≤6 and including a process for bringing the solution into contact with an oxide containing at least one element selected from the group 1 to 14 elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許厅(JP)

(51) Int C1 7

(12)公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出顧公開番号

テーマコード (参考)

特開2005-41915 (P2005-41915A)

(43) 公開日 平成17年2月17日 (2005. 2.17)

(31) 1111. 01.		r ı				, – ,		(36.4)	
COSG	85/00	COSG	85/00			3 K C	007		
COSF	6/00	COSF	6/00			4 J (31		
	11/06	CO9K		690		4 J 1			
	33/14	нозв	33/14	В					
	33/22	нобв	33/22	Ď					
11000	ad/ EE	позв	審査請求		28 -D16	O## 16	OΙ	(全 18	8 重)
			青五明水	不順水	開水坝	U) (X 10	OL	(± 10	3 (4)
(21) 出願番号		特顯2003-200253 (P2003-200253)	(71) 出願人	000000	496				
(22) 出願日		平成15年7月23日 (2003, 7, 23)	(-,		ロック	ス株式会	社		
(-)		1,2,10 (1,7,10)				发二丁目		29番	
			(74) 代理人			~			
			(13) 10=70		中島	-			
			(74) 代理人			14			
		•	(14) TUEZ		加膜	和辫			
			(T.4) (D.700 1			ተዘ ያተ			
			(74) 代理人			-			
					西元	慶一			
			(74) 代理人						
					福田	浩志			
			(72) 発明者						
						丙市竹松	1600	香地	富士
				ゼロッ	クス株3	式会社内			
							-		
		· ·					政制	質に紡	25

(54) [発明の名称] 電荷輸送性高分子材料の精製方法、電荷輸送性高分子材料、および、有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】十分な輝度が得られ、安定した電気特性を有し、耐久性に優れた有機EL業子等を作製するのに好適な電荷輸送性高分子材料の精製方法を提供すること。

【解決手段】未精製電荷輸送性高分子材料を有機容集に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を精製する電荷輸送性高分子材料の精製方法において、

前記存機容謀の鰐鷹率が6以下であり、前配溶液を1~14族から選択される少なくとも 1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含むことを特徴とする電荷輸送性高分子 材料の精製方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を 精製する電荷輸送性高分子材料の精製方法において、

的記者機溶媒の誘電率が6以下であり、前配溶液を1~14族から選択される少なくとも 1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含むことを特徴とする電荷輸送性高分子 材料の特製方法。

【請求項2】

前記酸化物が、化学処理されていることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性高分子 材料の精製方法。

【請求項3】

前記酸化物が、Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Kから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項4】

前記酸化物が、酸性白土および活性白土から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項5】

前記接触工程における前記溶液の温度が、60℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項6】

前記電荷輸送性高分子材料の重量平均分子量が、1000~500000範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項7】

未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製された電荷輸送性高分子材料において、

前配有機溶媒の誘電率が6以下であり、前配溶液を1~1~媒から選択される少なくとも 1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製されたことを特徴と する電荷輸送性高分子材料。

【請求項8】

少なくとも一方が透明または半透明である隔極および陰極よりなる一対の電極と、 該一対 の電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層とを含み、

前記有機化合物層が、未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製 するプロセスを少なくとも経て得られた電荷輸送性高分子材料を少なくとも含む有機電界 発光素子において、

前記有機溶媒の誘電率が6以下であり、前記電荷輸送性高分子材料が、前記溶液を1~1 4族から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくと も経て精製されたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項9】

未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を 精製する電荷輸送性高分子材料の精製方法において、

前肥溶液を1~14接から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含み、前配接触工程において前配溶液の温度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項10】

前記酸化物が、化学処理されていることを特徴とする請求項9に記載の電荷輸送性高分子 材料の精製方法。

【請求項11】

前記酸化物が、Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Kから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項9に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項12】

40

前記酸化物が、酸性白土および活性白土から選択される少なくとも1種を含むことを特徴 とする請求項9に記載の重荷輸送性高分子材料の精製方法。

【請求項13】

前記有機溶媒の沸点が、200℃より大きいことを特徴とする請求項9に記載の電荷輸送 性高分子材料の精製方法。

【請求項14】

前記電荷輪送性高分子材料の重景平均分子量が、1000~500000の範囲内である ことを特徴とする請求項9に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法。

【譜 氽 項 1 5 】

未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製された電荷輸送性高分

前記溶液を1~14族から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接 触工程を少なくとも経て精製され、前記接触工程において前記溶液の温度が少なくとも2 00℃を超えることを特徴とする電荷輸送性高分子材料。

【請求項16】

少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極と、該一対 の電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層とを含み、

前記有機化合物層が、未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製 するプロセスを少なくとも経て得られた電荷輸送性高分子材料を少なくとも含む有機電界 発光素子において.

前記電荷輸送性高分子材料が、前記溶液を1~14族から選択される少なくとも1種の元 素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製され、前記接触工程において 前記溶液の温度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子(以下、「EL素子」と記述する)等に好適に用いられる電 荷輸送性高分子材料の精製方法、この精製方法によって精製処理された電荷輸送性高分子 材料、この精製処理された電荷輸送性高分子材料を用いたEL素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

EL素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いため、広く応用が 期待されている。現在は無機螢光体を用いたものが主流であるが、200V以上の交流電 圧が駆動に必要なため製造コストが高く、また輝度が不十分等の問題点を有している。 一方、有機化合物を用いたEL素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まっ たが、単結晶の場合、膜厚が1mm程度と厚く100V以上の駆動電圧が必要であった。 そのため蒸着法による薄膜化が試みられている(非特許文献1参照)。しかしながら、こ の方法で得られた薄膜は、駆動電圧が30Vと未だ高く、また、膜中における電子・正孔 キャリアの密度が低く、キャリアの再結合によるフォトンの生成確率が低いため十分な輝 度が得られなかった。

[00003]

ところが近年、正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ螢光性有機低分子化合物 の薄膜を真空蒸着法により順次積層した機能分離型のEL素子において、10V程度の低 電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるものが報告されており(非特許文献2 参照)、以来、積層型のEL素子の研究・開発が活発に行われている。

[0004]

しかしながら、このタイプのEL素子では、複数の蒸着工程において 0.1 μ m 以下の薄 膜を形成していくためピンホールを生じ易く、十分な性能を得るためには厳しく管理され た条件下で膜厚の制御を行うことが必要である。従って、生産性が低くかつ大面積化が難 しいという問題がある。また、このEL素子は数mA/cm²という高い電流密度で駆動 50

20

10

30

されるため、大量のジュール熱を発生する。このため、蒸着によってアモルファスガラス 状態で成膜された正孔輪送性低分子化合物や螢光性有機低分子化合物が次第に結晶化して 最後には融解し、輝度の低下や絶縁破壊が生じるという現象が多く見られ、その結果素子 の寿命が低下するという問題も有している。

[0005]

例えば、電子輸送材料の場合、2 - (4 - ピフェニルイル) - 5 - (4 - ピープチルフェニル) - 1,3,4 - オキサジアゾール (PBO)を初めとするオキサジアゾール (PBO)を初めとするオキサジアゾール (PBO)を初めとするオキサジアゾール (PBO)をできる (例えば、特許文献1参照)。しかし、このような電子輸送材料を用いて形成された薄膜は結晶化しやすく、電荷輸送・注入特性の面からも充分とはいえない。また、電子輸送材料はオキサジアゾール化合物以外に種類が乏しく、低電圧駆動・高効率化の面からも電荷輸送・注入特性にも優れたさらなる材料の開発が望まれているのが現状である。

[0006]

一方、積層型有機EL素子における生産性と大面積化に関する問題の解決を目指し、単層 構造のEL素子についても吹き、開発が進められ、ポリ(pーフェニレンピニレン)等の 頻電性高分子を用いた素子(例えば、非特許文敵3参照)や、正和輸送性ポリピニルカル パゾール中に電子輸送材料と發光色薬を混入した素子(例えば、非特許文敵4参照)が提 業されているが、米だ輝度、発光効率等が有機低分子化合物を用いた積層型有機EL素子 には及ばない。

[0007]

また、EL素子に用いられる材料は電気特性や素子寿命の長期安定性を確保するため、高 純度の材料が必要とされている。したがって、EL業子に用いられる材料は合成後に精製 工程を経て高純度化されることが必要である。

特に、EL素子に用いられる電荷輸送性高分子材料に関しては、合成時に使用する原料や 重合反応に利用する試異の高純度化や、重合後に得られた未精製状態の電荷輸送性高分子 を溶線洗浄、酸洗浄、アルカリ洗浄等による各種洗浄処理を行なったり、あるいは、これ を良溶線に溶解後、貧溶媒に滴下する再沈処理を繰り返すことによってこの要求を達成し ようとしている。

しかし、一般に高分子材料の精製は低分子化合物と比較して困難であり、これらの処理により精製された電荷輸送性高分子材料を用いてEL業子を作製しても電気特性を十分に向上させることができない場合があった。またEL業子に使用する電荷輸送性高分子材料では、不純物が極微少量含まれていてもEL業子へ与える影響は大きく、EL業子の電気特性や寿命の低下をもたらしていた。

[0008]

なお、上記に説明したような溶媒や溶液を用いた精製方法以外にも、例えば、電子製品材料を活性白土と接触させて精製する精製方法が提案されている(特許文献2事照)。しかしながら、この技術では、低分子化合物に関しては具体的な検討が成されているが、高分子化合物に関しては発ど検討されておらずその効果は不明である。

【0009】 【特許文献1】

特開平7-109454号公報

【特許文献2】

特開2002-14478号公報

【非特許文献1】

Thin Solid Films, Vol. 94, 171 (1982)

【非特許文献2】

Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913 (1987)

【非特許文獻3】

Nature, Vol. 357, 477 (1992)

【非特許文献4】

50

40

50

第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-G-12(1991)

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術の上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は十分な輝度が得られ、安定した電気特性を有し、耐久性に優れた有機EL素子等を作製するのに好 適な電荷輸送性高分子材料の精製方法、電荷輸送性高分子材料、この精製処理された電荷 輸送性高分子材料を用いた有機EL業子に関するものである。

[0011]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明者らはE L 素子等に好適に用いられる分子量の大きい電 荷輸送性高分子材料の精製方法に関して、未精製状態の電荷輸送性高分子材料を有機溶成 に溶解させて溶液とした後、この溶液を酸化物および/または酸化物の化学処理物(以下 、両者を「吸着剤」と記述する場合がある)に接触させて精製する際に、有機溶媒の誘電 平、溶液を吸着剤に接触させて精製する際の溶液の温度が重要であることを見出し、以 下の本条明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

[0012]

<1> 未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を精製する電荷輸送性高分子材料の精製方法において、

前記有機熔媒の誘電率が6以下であり、前記溶液を1~14族から選択される少なくとも 1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含むことを特徴とする電荷輸送性高分子 対料の挿製力法である。

[0013]

< 2 > 前記酸化物が、化学処理されていることを特徴とする< 1 > に記載の電荷輸送性 高分子材料の精製方法である。

[0014]

<3> 前記酸化物が、Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Kから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを物徴とする<1>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。

[0015]

<4> 前記酸化物が、酸性白土および活性白土から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする<1>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。

[0016]

<5> 前記接触工程における前記溶液の温度が、60℃以上であることを特徴とする
1>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。

[0017]

<6> 前記電荷輸送性高分子材料の重量平均分子量が、1000~5000000節囲内であることを特徴とする<1>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。

[0018]

< 7 > 未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製された電荷輸送性高分子材料において。

前記有機溶媒の誘電率が6以下であり、前配溶液を1~14族から選択される少なくとも 1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製されたことを特徴と する電高輸送性高分子材料である。

[0019]

<8> 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極と、該一対の電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層とを含み、

前記有機溶媒の誘電率が6以下であり、前記電荷輸送性高分子材料が、前記溶液を1~1

4 族から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製されたことを特徴とする有機電界発光素子である。

- [0020]
- < 9 > 未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を精製する電荷輸送性高分子材料の精製方法において、

前記溶液を1~14族から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含み、前記接触工程において前記溶液の温度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする電荷輸送性高分子材料の精製方法である。

- [0021]
- < 10> 前記酸化物が、化学処理されていることを特徴とする< 9>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。
- [0022]
- <11> 前記酸化物が、Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Kから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とするく9>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。
- [0023]
- 10023] ペ12> 前記酸化物が、酸性白土および活性白土から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とするく9>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。
- 100041
- < 13 > 前記有機溶媒の沸点が、200℃より大きいことを特徴とする< 9 > に記載の 20 電荷輸送性高分子材料の類製方法である。
 - [0025]
- < 14> 前記電荷輸送性高分子材料の重量平均分子量が、1000~50000の範囲内であることを特徴とする< 9>に記載の電荷輸送性高分子材料の精製方法である。
 - [0026]
- < 15> 未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製された電荷輸送性高分子材料において、

前配溶液を1~14度から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製され、前配接触工程において前配溶液の温度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする電療輸送性高分子材料である。

- [0027]
- < 16 > 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および隆極よりなる一対の電極と、該一対の電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層とを含み、

前記有機化合物層が、未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から精製するプロセスを少なくとも経て得られた電荷輸送性高分子材料を少なくとも含む有機電界 条光業子において、

前記櫃荷輸送性高分子材料が、前記鎔液を1~14族から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を少なくとも経て精製され、前記接触工程におい 前記容液の復度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする有機電界発光素子である

[0028]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を、第1の本発明、第2の本発明、並びに、第1および第2の本発明に共通する事項の3つに大きく分けて、順次説明する。

- [0029]
- (第1の本発明)

第1の本発明の電荷輸送性高分子材料の精製方法は、未精製電荷輸送性高分子材料を有機 容據に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材料を精製する電荷輸送性高分子材料の精 製方法において、前紀有機溶媒の誘電率が6以下であり、前記溶液を1~14族から選択 される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含むことを特徴とする

40

30

[0030]

このような接触工程を少なくとも経て精製された電荷輸送性高分子材料は高純度であるため、例えば有機足しに用いた場合には、十分な輝度が得られ、電気特性をより安定化でき、耐久性をより向上させることができる。

[0031]

なお、接触工程以外にも、他の精製方法を組み合わせたり、精製した電荷輸送性高分子材料の取り扱いを容易にする等の目的で他の工程を実施することができ、例えば、接触工程後に、吸着剤をろ過等の手段を用いて分離した後、溶媒を除去して、乾燥状態の電荷輸送性高分子材料を得ることができる。

[0032]

また、未精製電荷輸送性高分子材料を溶解させる有機溶媒の誘電率は 6 以下であることが必要であり、 5 以下であることが好ましく、 3 以下であることが更に好ましい。 有機溶媒の誘電率が 6 を超える場合には、未精製電荷輸送性高分子材料中に含まれる不純物が吸着

剤に吸着されにくくなり、十分に精製できない。

【0083】 誘電率が6以下の有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、 ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、トルエン、 oーキシレン、mーキシレン、pーキシレン、クメン、メシテレン、テルピノレン、oー シメン、mーシメン、pーシメン、アニソール、エチルトルエン、エチルキシレン、ジオ キサン、クロロホルム、クロロペンゼン等が挙げられ、これらを単独又は混合して使用することができる。

[0034]

なお、第1の本発明および後述する第2の本発明において「未精製電荷輸送性高分子材料」とは、少なくとも一連の合成プロセスを終えて、最終的に目的とする目的生成物(電荷輸送性高分子材料)が、種々の不純物(例えば、未反応の原料成分や、試薬、副生成物等)と共に含まれている状態のみならず、EL素子等を構成する電荷輸送材料として利用した際に、他の材料と混合されている状態も含む。

[0035]

また、目的生成物を合成する途中の中間体であっても、不純物の発生を殆ど伴うことなく 残りの合成プロセスを実施することにより目的生成物が得られるような場合には、このよう うな中間体が、種々の不純物と共に含まれている状態も未報製電荷輸送性高分子材料として 扱うことができる。この場合には、中間体の段階で精製し、その後に残りの合成プロセ スを実施しても新たに不純物が発生しないため、一連の合成プロセスを経た場合と同様に 高純度の電荷輸送性高分子材料を得ることができる。

なお、これらの状態の未精製電荷輸送性高分子材料は、本発明の電荷輸送性高分子材料の 精製方法による精製処理が施される前に、何らの精製処理が施されていな状態のものの みならず、他の精製方法による精製処理を施された状態のものも勿論含まれる。

[0036]

(第2の本発明)

次に、第2の本発明について説明する。第2の本発明の電荷輸送性高分子材料の精製方法 は、未精製電荷輸送性高分子材料を有機溶媒に溶解させた溶液から、電荷輸送性高分子材 料を精製する電荷輸送性高分子材料の精溶財方法において、前記溶液を1~14族から選択 される少なくとも1種の元素を含む酸化物に接触させる接触工程を含み、前記接触工程に おいて前記溶液の温度が少なくとも200℃を超えることを特徴とする。

[0037]

このような接触工程を少なくとも経て精製された電荷輸送性高分子材料は高純度であるため、例えば有機足しに用いた場合には、十分な輝度が得られ、電気特性をより安定化でき ・ 耐久性をより向トさせることができる。

[0038]

10

20

なお、詳細は後述するが、本発明の精製方法により精製される電荷輸送性高分子材料は、 一般的に熱的安定性に優れ、その熱分解温度は350℃前後あるいはそれ以上である。一 方、接触工程における吸着剤への不純物の吸着は、温度が高い程促進される。加えて、不 純物は、電荷輸送性高分子材料と比較すると相対的に分子量が小さく、熱的に分解しやす かったり、揮発しやすいものが多く含まれている。それ故、温度が高ければ高いほど、不 純物の吸着が促進されることによって高軸度化できる。

[0039]

このような観点から、接触工程において溶液の温度は少なくとも200℃を超えることが 必要である。なお、溶液の温度の上限は特に限定されないが、精製対象となる電荷輸送性 高分子材料の熱分解や揮発が起こらない温度であることが好ましい。

[0040]

また、第2の本発明に用いられる有機溶媒は特に限定されないが、その誘電率が 6 以下で あることが好ましく、また、沸点が200℃以上であることが好ましい。

[0041]

(第1お上び第2の本祭明に共涌する事項)

次に、第1および第2の本発明に共通する事項について主に説明する。

本発明においては、接触工程において、未精製電荷輸送性高分子材料を溶解させた溶液に接触させる吸着剤として、1~14族(但し、当該族分類は1989年のIUPAC無機化学命名法改訂版に基づく周期律表の分類に基づく)から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物が用いられる。

但し、本発明において、1~14族の元素とは、水素および炭素を除く1~14族の元素 のいずれかを意味し、酸化物としては、水酸化物のように1~14族および酸素原子以外 の元素を含むものも含まれる。

[0042]

酸化物の具体例としては、酸化ケイ薬(例えばシリカゲル等)、酸化アルミニウム(例えば、酸性、中性、および塩基性のアルミナ等)、酸化飲、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等が挙げられ、2種以上の酸化物を混合して用いることもできる。

[0043]

さらに、これらの酸化物は、選択的に物質を吸着させる能力を制御したり、吸着能力(活性)を制御するために、酸処理やアルカリ処理等の化学処理が施されていることが好ましい。

[0044]

このような、酸化物や酸化物を化学処理したものかちなる吸着剤としては、公知のものが利用できるが、酸性白土(日本活性白土社製 ニッカナイトS-200)、活性白土(和大純菜社製)、モンモリロナイト、ハロイサイト、キョーワード(臨和化学社製:主成分としてMgOを含むキョーワード100、主成分としてAl(OH)。・XH2Oを含むキョーワード300、ドーソナイト系(主成分:Al(OH)。・NH4Oを含むキョーワード300、ドーソナイト系(主成分:Al(OH)。・NH4O。)のキョーワード400、主成分としてMgGAl2(OH)。・CO。・4H2Oを含むキョーワード500、主成分としてMgGAl2(OH)。・CO。・4H2Oを含むキョーワード500、主成分としてMgO・6SiO2・XH2Oを含むキョーワード600、主成分としてAl2O3・9SiO2・XH2Oを含むキョーワード700、主成分としてMg4、5Al2(OH)。・CO3・3.5H2Oを含むキョーワード1000、主成分としてMg0、7Al0、30.5H2Oを含むキョーワード1000、完成分としてMg4、5Al2(OH)。・CO3・3.5H2Oを含むキョーワード1000、第が挙げられる。

また、吸着剤の形状等は特に限定されないが、比表面積が大きいものが好ましく、例えば、 多孔質状のものや繊維状のものが利用でき、その形状や、孔径、繊維長さ等は、不純物 の吸着効率が高くなるように適宜資択できる。

[0046]

[0045]

使用する吸着剤の最は特に限定されないが、溶液中に含まれる未精製電荷輸送性高分子材 50

料の100重量部に対して5重量部から200重量部の範囲で使用すことができ、好ましくは20重量部から150重量部である。また、使用する吸着剤の種類も、不純物の種類や量に応じて適宜選択することができ、必要に応じて2種類以上の吸着剤を同時に使用することもできる。

[0047]

有機溶媒としては未精製電荷輸送性高分子材料を溶解させることができるものが基本的に 用いられるが、第1の本発明においては既述したような誘電率が6以下の有機溶媒が必ず 用いられる。また、第2の本発明においては、接触工程で溶液を200℃よりも大きい塩 度に加熱した際に容易に揮発しない溶媒であることが好ましく、具体的には沸点が200 でよりも大きいことが好ましい。なお、特に好ましくは、誘電率が6以下であり、且つ、 沸点が200℃より未えかる構造液である。

このような有機溶媒としては、公知の有機溶媒から、必要に応じて誘電率や沸点等が上記 の条件を満たすものを適宜選択することができるが、特に脂肪族及び芳香族の炭化水薬類 又はハロゲン化炭化水素類が好ましい。

100481

なお、誘電車が 6 以下の有機溶媒の具体例については上記に列挙したものが挙げられるが、洗魚が 2 0 0 よりも大きい有機溶媒としては、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、デトラリン、シウョへキシルペンゼン、ベンチルペンゼン、ベンテルペンゼン、ロージブローペン・ロージブロール、1 2 4 ートリクロロペンゼン、1 ークロロナフタレン、ロージブローペンゼン、1 ーノナノール、1 ーデカノール、1 ーウンデカノール、ベンジルアルコール、マーテルビネオール、mークレゾール、pークレゾール、キシレノール、ジヘキシルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ベンチルフェニルエーテル、ベラトロール、1 2 ージブトキンエタン、イソホロン、「誘電率が 6 以下であるドブカン、トリデカン、マンゼンガン、テトラリン、シクロへキシルベンゼン、ベンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ジクロへキシル、1 2 4 ートリクロロベンゼン、1 ークロロナフタレンが好ましい。 [0 0 4 8]

接触工程における溶液の温度は、第2の本発明においては既述したように200℃よりも大きいことが必要であるものの、第1の本発明においては特に度されない。しかしなが。、第1の本発明においては特に度されては今にとが好ましい。また、第1および第2の本発明のいずれにおいても、接触工程における溶液の温度は不純物の吸着剤への吸着効率の点から使用する溶剤の沸点温度近傍であることがさらに好ましい。なれ、この場合、第2の本発明においては、沸点が200℃よりも大きい有機溶粧が必ず用いられる。

[0050]

接触工程において、溶液を吸着剤と接触させる処理時間は、未精製電荷輸送性高分子材料 に含まれる不頼制濃度により任意に選択できるが、10分から300分の範囲が好ましく 、15分から120分の範囲がより好ましい。

[0051]

[0052]

このような機能および物性を有する電荷輸送性高分子材料の分子構造は特に限定されない が、ポリエステル誘導体、ポリエーテル誘導体、ポリウレタン誘導体、ポリスチレン誘導 体、ポリメタクリル酸(エステル)誘導体、ポリアクリル酸(エステル)樹脂誘導体、ポ リビニルカルバゾール誘導体、ポリカーポネート誘導体、ポリアリーレン誘導体、ポリウレタン誘導体、ポリエーテル誘導体、ポリスチレン誘導体、ポリエチレン誘導体、ポリア リーレンビニレン誘導体が好ましい。

[0053]

また、本発明の電荷輸送性高分子材料精製方法により精製された電荷輸送性高分子材料は、特に有機E L 票子に好適に用いられるものであるが、勿論、電荷輸送性を有する材料を 用いて作製されるものであれば有機材料を利用したトランジスタ等、他の有機電子デバイス等にも利用することができる。以下に、本発明の電荷輸送性高分子材料精製方法により 精製された電荷輸送性高分子材料の用途の具体例として、有機電界発光素子を例に説明する。

[0054]

本発明の電荷輸送性高分子材料精製方法により精製された電荷輸送性高分子材料を用いた 有機E L 素子の構成は特に限定されるものではないが、以下のような構成を有していることが好ましい。 すなわち、本発明の有機E L 素子は、少なくとも一方が透明または半道である陽極および陰極よりなる一対の電極と、該一対の電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層とを含むものであることが好ましい。この際、この有機化合物層に本発明の電荷輸送性高分子材料精製方法により精製された電荷輸送性高分子材料が含まれる。

[0055]

本発明の有機E L 素子において、有機化合物層が一つの場合は、有機化合物層は電荷輸送 能を持つ発光層を意味する。また、有機化合物層が複数の場合は、その一つが発光層であ り、他の有機化合物層は、電荷輸送層、すなわち、正孔輸送層、電子輸送層、或いは正孔 輸送層と電子輸送層よりなるものを意味し、これらの少なくとも一層が精製された電荷輸 送送高分子材料を含有してなる。

[0056]

具体的には、例えば、少なくとも発光層及び電子輸送層から構成、少なくとも正れ輸送層、発光層及び電子輸送層から構成、あるいは、少なくとも正れ輸送層、発光層から構成され、これらの少なくとも一層に精製された電荷輸送性高分子材料を含有してなるものが挙げられる。さらに、例えば、有機化合物層が発光層のみから構成されてなり、この発光層に精製された電荷輸送性高分子材料を含有してなるものも挙げられる。

[0057]

有機化合物層が一つの場合、電荷輸送能を持つ発光層は目的に応じて機能(正孔輸送能、 あるいは電子輸送能)が付与された電荷輸送材料に対して発光材料を50重量%以下分散 させた有機化合物層であり、有機 EL 素子に注入される正孔と電子とのパランスを調節す るために、電子輸送性化合物を1重量%ないし30重量%の範囲で混合分散して形成され ていてもよい。

[0058]

発光層には、固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物が発光材料として用いられる。発 光材料が有機低分子の場合、 裏空蒸着法もしくは低分子と結着樹脂を含む溶液または分散 液を蟄布・乾燥することにより良好な薄膜形成が可能であることが条件である。また、 高 分子の場合、それ自身を含む溶液または分散液を塗布・乾燥することにより良好な薄膜形 成が可能であることが条件である。

[0059]

好適には、有機低分子の場合、キレート型有機金属館体、多核または縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサンアメール誘導体、オキサジアメール誘導体、ボリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレンデン・誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が挙げられる。

[0060]

また、有機EL素子の耐久性向上或いは発光効率の向上を目的として、上記の発光材料中 にゲスト材料として発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。真空蒸着によ 10

30

って発光層を形成する場合、共燕着によってドーピングを行い、溶液または分散液を塗布・乾燥することで発光層を形成する場合、溶液または分散液中に混合することでドーピングを行う。発光層中における色葉化合物のドーピングの制合としては0.001重量% 40重量%程度、好ましくは0.01重量%~10重量%程度である。このようなドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはDCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン系化合物等が挙げられる。

[0061]

正孔輸送材料は目的に応じて機能 (正孔輸送能) が付与された電荷輸送化合物単独で形成されていてもよいが、電気的特性をさらに改善する等の目的で、正孔移動度を調節するために電荷輸送性高分子以外の特定の有機低分子化合物を0・1 重量%ないし50 重量%の範囲で混合分散して形成されていてもよい。この場合の有機低分子化合物としては、好適にはテトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、アルレドドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物等が挙げられる。電子輸送材料としては、電荷輸送性材料と強い電子相互作用を示さない有機化合物が用いられる。また、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。

[0062]

さらに、成膜性の向上のため、他の汎用の樹脂等との混合でもよい。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、オリロス材脂、エポキン樹脂、オリススチレン樹脂、ポリ ビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニルデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニル一酢酸ビニルー無木マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、ポリードービニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性樹脂等を用いることができる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外熱吸収剤、可塑剤等を用いることができる。

[0063]

有機化合物層が複数の場合、正孔輸送層は目的に応じて機能(正孔輸送能)が付与された 電荷輸送化合物単独で形成されていてもよいが、電気的特性をさらに改善する等の目的で 、正孔移動度を調節するために電荷輸送性高分子以外の前述の有機低分子化合物を 0. 1 重量%ないし50重量%の範囲で混合分散して形成されていてもよい。さらに、成膜性の 向上のため、他の汎用の樹脂等との混合でもよい。具体例としては前述のとおりである。 【0064】

これら本発明の有機EL素子は、まず透明電極の上に各有機EL素子の層構成に応じて、 正孔輸送層或いは発光層を形成する。正孔輸送層および発光層は、それぞれ、正孔輸送材 料、発光材料を真空蒸着法、もしくは有機溶媒中に溶解或いは分散し、得られた盤布被を 用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、ディップ法等を用いて成膜することによ り形成する。

[0065]

形成される正孔輪送層、発光層および電子輪送層の腰厚は、各々0.1 μm以下、特に0.03~0.08μmの範囲であることが好ましい。また、キャリア輸送能を持つ発光層の腰厚は、0.03~0.2μm程度が好ましい。正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の分散状態に分子分散状態でも微粒子分散状態でも構わない。 適布液を用いた成腰法の料の共通溶媒を用いる必要があり、微粒子分散状態とするために分散溶媒は正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の共通溶媒を用いる必要があり、微粒子分散状態とするために分散溶媒は正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の分散性および溶解性を考慮して選択する必要がある。微粒子状に分散するためには、ボール・シル、サンドミル、ベイントシェイカー、アトライター、ボールミル、ホモジェナイザー、超音波法等が利用できる。

[0066]

本発明の有機EL票子は、一対の電極間に、例えば、 $4\sim20$ Vで、電流密度 $1\sim200$ mA/c m 2 の直流電圧を印加することによって発光させることができる。

[0067]

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。ただし、これら各実施例は本発明を制限するものではない。

[0068]

(事施例1)

- 未婚製電荷輸送性高分子材料「例示化合物 (1) 〕の合成-

[化1]

例示化合物(1)

[0070]

一精製一

得られた末精製状態の正孔輸送性ポリエステル1 瓶をトルエン (誘 電率 = 2.24、売点 = 110℃) 100 部に溶解させ、酸性白土(日本活性白土社製 ニッカナイトらー20 0) 0.5 節を加えて30分間遺流温度で加熱撹拌した。その後、ろ過により酸性白 分離したトルエン溶液をメタノール中に満下して析出したポリマーをろ過により分離し、 乾燥後、精製ポリマー (1) を0.9 部得た。この精製ポリマー (1) を用いて以下のよ うに有機 E L 業子を作製した。

[0071]

- 有機 E L 素子の作製 -

上に膜厚 0.05 μ m の発光層を形成した。このときの真空度は 10^{-6} T o r r 、ボート復度は 300 ℃だった。続いてM g - A g 合金を共蒸着により蒸着して 2 m m 幅、 0. 15μ m 厚の背面電極を 1 T 0電極と交差するように形成した。形成された有機 E L 素子の有効面積は 0.0 4 c m^2 であった。

[0072]

(実施例2)

定法により合成した未精製状態の例示化合物(2)を得た。この例示化合物(2)の重量 平均分子量(Mw)は5.01×10⁴(スチレン換算)だった。

次に、この未精製状態の例示化合物(2) 2 部をトルエン 1 0 0 部に溶解させた後、活性 自士 (和光純薬社製) 1 部を加えて3 0 分間遷流温度で加熱撹拌した。その後、トルエン 10 溶液を3過することにより活性自士を分離し、得られたる液をメタノール1 0 0 0 部の撹 拌した中に滴下してポリマーを折出させた。得られたポリマーを3過し、十分にメタノー ルで洗浄した後乾燥させ、1.8 部の精製ポリマー(2) と得た。その後、この精製ポリ マー(2) を用いて実施例1 と同様にして有機EL素子を作製した。

[0073]

[化2]

例示化合物(2)

[0074]

(実施例3)

定法により合成した未精製状態の例示化合物 (3) を得た。この例示化合物 (3) の重量 平均分子量 (Mw) は3.90×10⁴ (スチレン換算) だった。

次に、この未精製状態の例示化合物(3)2gをpーキシレン(誘電率=2.27、沸点=138℃)10mlに溶解させた後、活性白土(和光純菜社製)1gを加えせる30分間選流温度で加熱撹拌した。その後、pーキシレン溶液をろ過することにより活性白土を分離し、得られたろ液をメタノール1000m1の撹拌した中に滴下してポリマーを折出させた。得られたボリマーを多過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.7gの精製ポリマー(3)を得た。

[0075]

【化3】

30

.20

20

40

例示化合物 (3)

[0076]

次に、エッチングにより 2 m 無の短冊型に形成された 1 T O 電極付き ガラス基板を 2 ープロパノール(電子工業用、関東化学製)で超音磁洗浄した後、乾燥させた。この基板の 1 T O 電極が形成された側の面に P E D O T (ポリエチレンジオキシチオフェン)を 5 重 最%の割合でジクロロエタンに溶解し、0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過して得られた溶液をスピンコート法により膜厚 0 . 0 5 0 μ m の 正礼輸送層 を形成した。

十分に乾燥させた後、精製ポリマー (3) を同様の操作により成膜し、膜厚 0.050 μ m の発光層を形成した。十分に乾燥させた後、C a を 0.050 μ m、A ! を 0.10 μ m の順に蒸着して 2 m m 価、0.15 μ m μ の 両面電極を I T 〇 電極と交差するように形成した。形成された有機 B L 素子の有効面積は D .04 C m D であった。

[0077]

(実施例4)

定法により合成した未精製状態の例示化合物 (4) を得た。この例示化合物 (4) の重量 平均分子量 (Mw) は 6.30×10⁴ (スチレン換算) だった。

次に、この未精製状態の例示化合物(4) 2 g をトルエン 1 0 0 m l に溶解させた後、活性 白土 (和光純製) 1 g を加えて 3 0 分間 遷流温度 で加熱撹拌した。 ろ過により活性 白土を分離し、得られたぶりマーをが出させた。 得られたボリマーを 5 過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、 1 6 g の精製ポリマー (4) を得た。この精製ポリマー (4) を用いて実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

[0078]

【化4】

例示化合物(4)

[0079]

(比較例1)

未精製状態の例示化合物 (2) を酸性白土と接触させる処理を行わなかった以外は実施例 50

2と同様の操作を行い、有機 E L 素子を作製した。

- [0800]
- (比較例2)

未精製状態の例示化合物 (3) を活性白土と接触させる処理を行わなかった以外は実施例 3と同様の操作を行い、有機 BL 素子を作製した。

- [0081]
- (比較例3)

未精製状態の例示化合物 (4) を活性白土と接触させる処理を行わなかった以外は実施例 4と間様の操作を行い、有機EI、素子を作製した。

【0082】 (実施例5)

活性白土の代わりにキョーワード1000(協和化学社製)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、有機EL素子を作製した。

- [0083]
- (実施例6)

活性白土の代わりにシリカゲル(和光純薬社製 ワコーゲル C-200)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、有機EL素子を作製した。

- [0084]
- (実施例7)

活性白土の代わりに酸性アルミナ(ICN社製)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、有機EL素子を作製した。

[0085]

(比較例4) 活性白土の代わりに活性炭(和光純薬社製 ノーリットSX-II)を用いた以外は実施 例1と同様の操作を行い、有機BI素子を作製した。

- [0086]
- (実施例8)

実施例1で得られた精製ポリマー(1)を1重量部と、発光材料としてAlq3を1重量部とを混合し、ジクロロエタンを添加して10重量%ジクロロエタン溶液を調整し、目間60・1 μ mのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、スピンコーター法により塗布して 護厚0・1 5 μ mのキャリア輸送能を持つ発光層を形成した。十分に乾燥させた後、MgAA会会を共無着により蒸着して、2mm幅、0・1 5 μ m厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は0・0 4 c m 2 であった。

- [0087]
- (実施例9)

- [0088]
- (実施例10)

有機溶媒としてクロロベンゼン (誘電率=5.65、沸点=131.7℃) を用いた以外は、実施例9と同様にして有機EL素子を作製した。

[0089]

(比較例5)

有機溶媒としてトルエンの代わりにTHF (誘電率= 7.58、沸点=66℃)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、有機EL素子を作製した。

[0090]

(比較例6)

有機溶媒としてトルエンの代わりにジクロロメタン(誘電率=9.1、沸点=40℃)を 用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、有機EL素子を作製した。

[0091]

(実施例11)

有機容媒としてテトラリン(誘電率=2.73、沸点=207.7℃)を用いた以外は、 実施例9と同様にして有機E1素子を作製した。

[00

以上のように作製した有機EL素子を、真空中(10⁻³ Torr)でIT〇電極側をブラス、Mg-Ag背面電極をマイナスとして直流電圧を印加し、発光について測定を行い、このときの最高輝度、および発光色を評価した。それらの結果を接1に示す。また、乾燥室楽中で有機EL素子の発光寿命の測定を行った。発光寿命の評価は、初期輝度が50cd/m²となるように電液値を設定し、定電流駆動により輝度が初期値から半減するまでの時間を素子寿命(hour)とした。この時の駆動電流密度を業子寿命と共に表1に示す。

[0093]

【表1】

. 20

	有機治験の機能を	接触工程に おける溶液 の温度(C)	海	表高類度 (cd/m²)	光色	駆動電流密度 (mA/cm²)	第一章色 (hour)
実施例1	2.24	110	酸性白土	920	蝶	6.8	ક્ટ
実施例 2	2.24	110	活性白土	920	蠍	7.1	22
実施例3	2.27	138	活性白土	830	菜	7.3	4
実施例 4	2.24	110	活性白土	840	聯	6.5	45
実施例5	2.24	110	キョーワード 1000	920	榖	6.8	48
実施例 6	2.24	110	シリカゲル	910	型	6.9	46
実施例 7	2.24	110	酸性アルミナ	890	整	6.5	47
実施倒8	2.24	110	酸性白土	840	菜	7.2	42
実施例9	2.24	110	数性白土	980	弊	7.2	43
実施例 10	5,65	131	酸性白土	830	藥	6.9	64
実施例 11	2.73	202	酸性白土	950	徽	6.8	25
比較例 1	2.24	110	ı	650	蟍	8.6	13
比較例 2	2.27	138	ı	630	徽	9.5	4
比較倒3	2.24	110	1	630	菜	8.7	18
比較例 4	2.24	110	活性炭	290	数	8.6	82
比較例 5	7.58	99	数性白土	650	蜒	8.6	83
计数盘6	9.1	40	十四世紀	650	78	8.6	19

[0094]

10

20

30

以上に説明したように、本発明によれば、十分な輝度が得られ、安定した電気特性を有し、 耐久性に優れた有機とし棄子等を作製するのに好適な電荷輸送性高分子材料の精製力 、電荷輸送性高分子材料、この精製処理された電荷輸送性高分子材料を用いた有機EL集

子を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 関 三枝子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 米山 博人

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 奥田 大輔 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社F (72)発明者 廣瀬 英→

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内 (72)発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 森山 弘朗 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 石井 徹 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 真下 清和 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 克洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内 Fターム(参考) 3K007 AB02 AB05 AB11 DB03 FA01

4J031 CC02 CC03 CC04 CC06

4J100 AB01P AB07P AR09P BC65P DA55 DA56 GA02 GB12 GC35 JA43 JA45